

LICENCE FONDAMENTALE
Module : Chimie Générale 2 - SMC2 - Élément : Thermochimie
Travaux dirigés

I. Gaz parfait

- I.1 Déterminer les variables d'état d'un gaz parfait. Préciser alors les variables intensives et extensives.
I.2 Écrire l'équation d'état du gaz parfait issue de la loi de BOYLE-MARIOTTE et préciser l'unité de chaque variable.
I.3 Pour une mole de gaz parfait occupant un volume de 22,4 litres dans les conditions normales de pression ($P = 1 \text{ atm}$) et à une température absolue 273 K, donner l'expression analytique de la constante des gaz parfaits R et déterminer ensuite sa valeur si elle est exprimée en :
 $\text{atm.l.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$; $\text{mmHg.l.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$; $\text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ou $\text{cal.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
Rappels : $1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg}$; $1 \text{ cal} = 4,18 \text{ joule}$ et $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
-

Réponse**I-1.**

L'état d'un gaz est défini par les variables physique (volume (V), sa température (T), sa pression (P)) et variables chimiques (nombre de mole (n)).

- Grandeur intensives : ce sont des grandeurs qui ne dépendent pas de la quantité de la matière. Pour le gaz parfait : T et P
- Grandeur extensives : ce sont des grandeurs qui dépendent de la quantité de la matière. Pour notre gaz : n et V.

I-2. L'équation d'état issue de la loi des gaz parfaits de BOYLE – MARIOTTE est une équation mathématique qui lie les variables (P, V, T, n). L'expression analytique s'écrit comme suit :

$$PV = nRT$$

N.B. que l'atmosphère est la pression exercée par une colonne de mercure de 76 cm de hauteur.

I-3. L'expression de la constante du gaz parfait s'écrit :

$$R = \frac{PV}{nT}$$

I-3-a. R en $\text{atm.l.mole}^{-1} \text{K}^{-1}$

$$R = \frac{1 \text{ atm} \cdot 22,4 \text{ L}}{1 \text{ mole} \cdot 273 \text{ K}} = 0,082 \text{ atm.l.mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

I-2-b. R en $\text{atm.l.mole}^{-1} \text{K}^{-1}$

$$R = \frac{760 \text{ mmHg} \cdot 22,4 \text{ L}}{1 \text{ mole} \cdot 273 \text{ K}} = 62,36 \text{ mmHg} \cdot \text{l.mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

I-2-c. R en J. mole⁻¹ .K⁻¹

$$R = \frac{1,01310^5 \cdot 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{1 \text{ mole} \cdot 273 \text{ K}} = 8,31 \text{ J.mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

I-2-d. R en cal. mole⁻¹ .K⁻¹

$$1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$$

$$R = \frac{8,3}{4,18} = 1,99 \text{ cal.mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

II. Mélange des gaz parfaits (Loi de Dalton)

II.1 Écrire les différentes expressions analytiques de la pression totale d'un mélange de deux gaz parfaits.

II.2 Dans une enceinte de volume 2 litres, on introduit une masse de 60 g d'un mélange d'air à la température de 25°C. Le mélange contient un pourcentage massique de 80 % d'azote N₂ et 20 % d'oxygène O₂. Nous précisons que la température de l'air diminue avec l'altitude : en moyenne de 6,5°C tous les 1000 m.

II.2.a Calculer la pression totale du ménage des gaz parfaits à une altitude de 2 km.

On cherche les masses de N₂ et de O₂.

II.2.b Calculer la fraction molaire et la pression partielle de chaque gaz à cette altitude.

Réponse

II-1. Les différentes expressions analytiques de la pression sont issues de la loi de DALTON :

$$P = \frac{nRT}{V}$$

$$P = P_{G1} + P_{G2}$$

II-2. On calcule la masse de chaque gaz à partir de son pourcentage massique selon la relation ci-dessous :

$$\% N_2 = \frac{m_{N_2}}{mt} \cdot 100$$

$$\% O_2 = \frac{m_{O_2}}{mt} \cdot 100$$

Donc m_{N₂}= 48 g et m_{O₂}= 12g pour une masse totale du mélange égale à 60 g.

On calcule ensuite les nombres de mole de N₂, O₂ et du mélange.

$$n_{N_2} = \frac{m_{N_2}}{M_{N_2}} = \frac{48}{28} = 1,714 \text{ mol}$$

$$n_{O_2} = \frac{m_{O_2}}{M_{O_2}} = \frac{12}{32} = 0,375 \text{ mol}$$

Et $n_t = n_{N_2} + n_{O_2} = 1,714 + 0,375 = 2,089 \text{ mol}$

On sait que la température du mélange diminue avec l'altitude, $V=2l$ et $n_t=2,089 \text{ mol}$. A 2Km , $T= 25^\circ\text{C}-2\text{Km}*6,5^\circ\text{C}= 25-13= 12^\circ\text{C}=273\text{K}+12^\circ\text{C}=285 \text{ K}$

On calcule la pression du mélange par la relation ci-dessous:

$$P = \frac{nRT}{V}$$

A.N.

$$P = \frac{2,089 \text{ mole} * 0,082 \text{ atm} \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} * 285 \text{ K}}{2l} = 24,410 \text{ atm}$$

II-2-b. Par définition, la fraction molaire de N₂ se calcule à partir de la relation ci-dessous :

$$x_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_t} = \frac{1,714}{2,089} = 0,821$$

$$x_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_t} = \frac{0,375}{2,089} = 0,179$$

On utilise la relation de Dalton pour calculer la pression partielle de chaque gaz parfait :

$$P_{N_2} = x_{N_2} P = 0,821 * 24,410 = 20,041 \text{ atm}$$

$$P_{O_2} = x_{O_2} P = 0,179 * 24,410 = 4,369 \text{ atm}$$

III. Travail du chlore Cl₂ en compression

À la température ambiante de 25 °C, une masse de 2 g de gaz parfait Cl₂ subit une compression de 10 atm à 20 atm. Calculer pour une compression isotherme réversible et celle d'une compression adiabatique irréversibles :

III.1 La température finale du gaz.

III.2 Le travail exercé sur le gaz en compression.

Réponse

III-1. La température finale des deux types de transformation est égale à 298K car il s'agit d'une compression isotherme (T est constante) : T1=T2=298K

III-2-a. Pour cette compression isotherme réversible, la température du gaz Cl₂ est constante=298K, à chaque instant P_{externe}=P_{Cl2} et P₁V₁=P₂V₂=n_{Cl2}RT

$$n_{Cl_2} = \frac{m_{Cl_2}}{M_{Cl_2}} = \frac{2 \text{ g}}{71 \text{ g} * mol^{-1}} = 0,028 \text{ mol}$$

Transformation

ETAT INITIAL-----> ETAT FINAL

P1=10 atm

T1=298K

P₁V₁=n_{Cl2}RT => V₁= n_{Cl2}RT/P₁=0,0691

P2=20 atm

T2=T1=298K

P₂V₂= n_{Cl2}RT => V₂= n_{Cl2}RT/P₂= 0,0341

Le travail mis en jeu pour cette compression isotherme réversible se calcul comme suit :

Pexterne= Pgaz à chaque instant t de la compression et P=nRT/V

Donc : P₁V₁=P₂V₂=nRT

$$W_{1 \rightarrow 2} = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRTLn \frac{V_2}{V_1}$$

$$W_{1 \rightarrow 2} = -nRTLn \frac{P_1}{P_2} = -\frac{2 * 8,31 * 298}{71} Ln \frac{10}{20} = 48,352 J$$

R=8,31JK⁻¹mol⁻¹

C'est une valeur positive, le système reçoit ou absorbe du travail mis en jeu durant cette transformation.

III-2-b. Pour cette compression isotherme irréversible, la température du gaz Cl₂ est constante=298K, à chaque instant P_{externe}=P_{finale}=P₂

$$W_{1 \rightarrow 2} = - \int_{V_1}^{V_2} P_2 dV = -P_2(V_2 - V_1) = \frac{20 * 1,031 * 10^5 * 10^{-3}}{}$$

$$W_{1 \rightarrow 2} = -20 \text{ atm} * 1,013 * 10^5 \text{ Pa} * (0,034 - 0,069) * 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$W_{1 \rightarrow 2} = 70,91 \text{ J}$$

IV. Chaleur de l'iode I₂

En élévant la température de 273 K à 600 K, deux moles d'iode sous une atmosphère échange de l'énergie avec le milieu extérieur :

IV.1 Quelle est la forme de cette énergie ?

L'énergie échangée avec le milieu extérieur est une énergie thermique ($T_1=273\text{K} \rightarrow T_2=600\text{K}$)

IV.2 Quelle est le type du processus issu de cette transformation ?

C'est une transformation reçue par le système : transformation endothermique.

IV.3 Déterminer cette énergie en cal et en joule.

Données : Capacité calorifique molaire

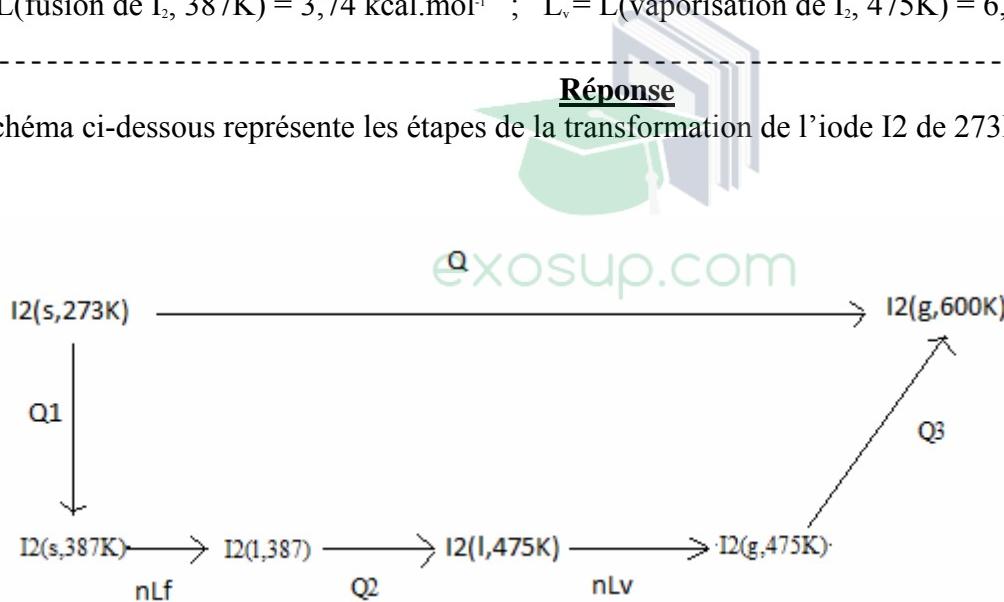
$$C_n(I_2, \text{solide}) = 5,4 \text{ cal.mol}^{-1}\text{.K}^{-1} ; C_n(I_2, \text{liquide}) = 19,5 \text{ cal.mol}^{-1}\text{.K}^{-1} ; C_n(I_2, \text{gaz}) = 9,0 \text{ cal.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}$$

Chaleur latente

$$L_f = L(\text{fusion de } I_2, 387\text{K}) = 3,74 \text{ kcal.mol}^{-1} ; L_v = L(\text{vaporisation de } I_2, 475\text{K}) = 6,10 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Réponse

Le schéma ci-dessous représente les étapes de la transformation de l'iode I₂ de 273K à 600K :



D'après ce cycle nous avons: $\sum Q_i = 0$ donc $Q = Q_1 + nL_f + Q_2 + nL_v + Q_3$

$$Q_1 = \int_{273 \text{ K}}^{387 \text{ K}} nC_p(I_2, \text{solide}) dT = 1231,2 \text{ cal}$$

$$Q_2 = \int_{387 \text{ K}}^{475 \text{ K}} nC_p(I_2, \text{liquide}) dT = 3432 \text{ cal}$$

$$Q_3 = \int_{475 \text{ K}}^{600 \text{ K}} nC_p(I_2, \text{gaz}) dT = 2250 \text{ cal}$$

nL_f= 7480 cal

nL_v=12200 cal

Donc Q = 26593,2 cal = 26,53932Kcal

La chaleur échangée avec le milieu extérieur est bien reçue. Il s'agit bien d'une transformation ENDOTHERMIQUE.
